

Chimie et génie chimique, le procédé COEX

Le procédé COEX™, fruit de la R&D menée au CEA en partenariat avec **Areva NC**, constitue une innovation significative dans le **traitement** et le **recyclage** du **combustible**. Adaptation du procédé **PUREX** exploité à La Hague (Manche), COEX™ contribue à une gestion optimisée du **plutonium** et de l'**uranium**, et anticipe les évolutions du **cycle** pour les futurs systèmes nucléaires.

Au cours du **traitement** du **combustible usé**, démarré par sa dissolution, les matières recyclables – essentiellement l'uranium et le plutonium – sont séparées, par extraction liquide-liquide, des éléments non valorisables tels les **produits de fission**. De PUREX à COEX™, la principale différence tient en ce que le plutonium n'est plus purifié seul, dans des cycles de séparation dédiés à ce seul **actinide**, mais toujours en présence d'uranium, offrant une barrière supplémentaire vis-à-vis de la prolifération.

Ce résultat est consécutif notamment à des processus de COEXtraction, produisant une solution aqueuse purifiée de plutonium et d'uranium. Ces éléments en mélange sont ensuite **coprécipités** en solution grâce à un ajout contrôlé d'acide oxalique (figure 1) : cette opération permet de récupérer quantitativement le plutonium avec l'uranium au sein d'une même phase solide. Celle-ci, un oxalate mixte, est ensuite traitée thermiquement pour conduire au produit final du COEX™, un

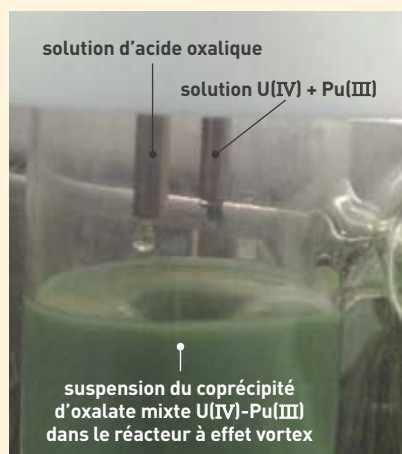


Figure 1. Zoom sur l'opération de coprécipitation oxalique de la solution purifiée de plutonium et d'uranium issue des cycles de coextraction. Le mélange de la solution d'uranium et de plutonium d'une part, et de l'acide oxalique d'autre part, pour produire le coprécipité d'oxalate mixte, est effectué dans un réacteur à effet vortex, c'est-à-dire un réacteur agité magnétiquement à l'aide d'un barreau aimanté.

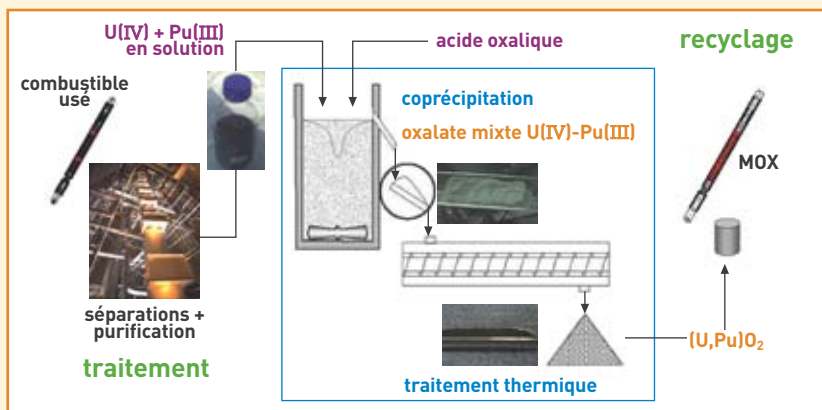


Figure 2. Opération de coprécipitation du plutonium et de l'uranium puis de calcination en oxyde mixte, en fin du procédé COEX™ et en amont du recyclage en combustible de type MOX.

oxyde mixte de plutonium et d'uranium (figure 2).

Ce retour à l'état solide prépare l'étape suivante du cycle : le **recyclage** de ce plutonium avec l'uranium au sein d'un nouveau combustible de type MOX (*Mixed Oxide*), mélange intime d'oxyde de plutonium et d'uranium. Ce combustible est destiné à alimenter aussi bien des **réacteurs à eau légère (REL)** que les futurs **réacteurs de quatrième génération à neutrons rapides (RNR)** pour lesquels il constitue le combustible de référence.

Quant à la chimie des actinides, elle est au cœur de ce procédé, en particulier par l'ajustement des conditions de l'extraction liquide-liquide (une phase aqueuse et un **solvant** non miscible contenant l'extractant phosphate de tri-*n*-butyle), en vue de séparer et de purifier le plutonium tout en le gardant associé à de l'uranium. La spécificité du plutonium et celle de l'uranium, à leurs divers **degrés d'oxydation**, contribuent au contrôle de cette sélectivité. Le génie chimique, au travers de la mise en œuvre de colonnes pulsées ou d'extracteurs centrifuges, permet d'assurer en cascade la mise en contact des phases non miscibles puis leur séparation, autrement dit le nombre d'étages requis de séparation/purification (prévu par la **modélisation** de procédé), et d'accéder à des facteurs de décontamination très élevés.

Au niveau du retour à l'état solide, étape clé du recyclage, l'acide oxalique ajouté en solution comme réactif précipitant produit une phase mixte très insoluble, conduisant à la récupération en une seule étape de plus de 99% du mélange uranium+plutonium, ajusté initialement en U(IV)+Pu(III). Cette coprécipitation oxalique est



Préparation d'un essai de coprécipitation oxalique au laboratoire L15 d'ATALANTE pour la modélisation de procédé.

aujourd'hui réalisée dans un réacteur à effet vortex qui permet un fonctionnement en continu, avec un retour d'expérience industriel unique – ce réacteur est déjà employé à La Hague pour précipiter le plutonium en fin du PUREX – et une connaissance aboutie du génie chimique, notamment grâce à la modélisation de son fonctionnement. La structure moléculaire du coprécipité U(IV)-Pu(III) ciblée dans le procédé est à la base du mélange contrôlé du plutonium et de l'uranium dans la phase solide. Ce mélange, des plus homogènes, est préservé lors de la calcination en oxyde mixte (U,Pu)O₂, offrant des possibilités de simplification dans la fabrication de combustibles MOX pour les REL et surtout pour les RNR.

En résumé, du traitement du combustible usé au recyclage, le procédé COEX™ traduit une chimie contrôlée du mélange plutonium + uranium.

➤ **Stéphane Grandjean**

Département radiochimie et procédés
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Marcoule